

89P3456

34

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 32 30 727 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 32 30 727.6  
㉑ Anmeldetag: 18. 8. 82  
㉒ Offenlegungstag: 23. 2. 84

㉓ Int. Cl. 3:  
C 30 B 29/36  
C 30 B 23/00  
C 30 B 23/06

DE 32 30 727 A 1

㉔ Anmelder:

Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

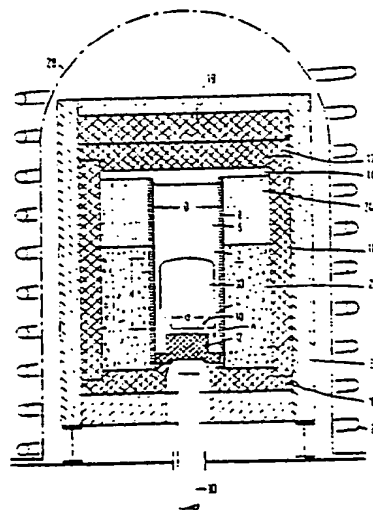
㉕ Erfinder:

Ziegler, Günther, Dipl.-Phys. Dr., 8520 Erlangen, DE

㉖ Verfahren zum Herstellen von Siliziumkarbid

Einkristalle (30) der 6 H-Modifikation von Siliziumkarbid SiC erhält man durch Sublimation und teilweise Zersetzung von technischem Siliziumkarbid und Aufwachsen auf einem Keim (10) in einem Reaktionsraum (2) unter Schutzgas. Erfindungsgemäß wird der Temperaturgradient in der Aufwuchsrichtung im Reaktionsraum (2) begrenzt auf 25° C/cm und der Keim (10) wird auf einer Temperatur von etwa 2100 bis 2300° C gehalten und der Druck des Schutzgases wird so eingestellt, daß er wenigstens so groß ist wie die Summe der Gasdrücke der Komponenten der Abscheidung. Mit diesem Verfahren erhält man Einkristalle mit einer Länge von mehreren Zentimetern.

(32 30 727)



DE 32 30 727 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Einkristallen (30) der  
6 H-Modifikation von Siliziumkarbid SiC durch Sublima-  
5 tion und teilweise Zersetzung von technischen  
SiC-Kristallen und Aufwachsen auf einem Keim (10) in  
einem Reaktionsgefäß unter Schutzgas, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Temperatur-  
gradient in der Aufwachsrichtung im Reaktionsgefäß  
10 höchstens  $25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  beträgt und daß der Keim (10) auf  
einer Temperatur von  $2100$  bis  $2300^{\circ}\text{C}$  gehalten wird und  
daß der Druck des Schutzgases so eingestellt wird, daß  
er wenigstens so groß ist wie die Summe der Gasdrücke  
der Komponenten der Abscheidung.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß der Temperaturgradient  
höchstens  $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Temperatur des  
Keims (10) etwa  $2200^{\circ}\text{C}$  beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  
Druck des Schutzgases in einem Bereich von 1 bis 5 mbar  
gehalten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der  
Keim (10) gekühlt wird.

2

~~-8-~~ VPA 82 P 3255 DE

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Wärmeabführung vom Deckel (14) des Reaktions-  
raumes (2) behindert wird.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Deckel (14) des Reaktionsraumes (2) zusätzlich  
beheizt wird.

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 82 P 32 55 DE

5 Verfahren zum Herstellen von Einkristallen aus  
Siliziumkarbid SiC

- Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum  
Herstellen von Einkristallen aus Siliziumkarbid SiC,  
10 insbesondere der 6 H-Modifikation dieser Kristalle,  
durch Sublimation und teilweise Zersetzung von techni-  
schen SiC-Kristallen und Aufwachsen auf einem Keim in  
einem Reaktionsgefäß unter Schutzgas.
- 15 Für die Herstellung von Blaulicht-LEDs (light-emitting  
diodes) aus Siliziumkarbid SiC in größeren Stückzahlen  
sowie für andere Anwendungen des Siliziumkarbids, bei  
dem sein hoher Bandabstand, sein hoher Schmelzpunkt und  
die hohe Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt werden, sind  
20 möglichst große Substratkristalle mit definierten  
Eigenschaften erforderlich. Solche Substrate können aus  
Kristallplättchen herauspräpariert werden, die aus den  
beim sogenannten Acheson-Prozeß zufällig entstehenden  
Kristalldrusen herausgearbeitet werden. Es erscheinen  
25 jedoch immer wieder einzelne Substrate als ungeeignet,  
da bei der Epitaxie Bereiche mit andersfarbigen Leucht-  
erscheinungen auftreten können.

- Bekanntlich können Einkristalle aus Siliziumkarbid nach  
30 dem sogenannten Lely-Verfahren durch Sublimation einer  
teilweise in Kohlenstoff und siliziumangereicherten  
Dampf dissoziierten Verbindung und Aufwachsen in  
einem Reaktionsraum hergestellt werden. Bei  
diesem Verfahren wird technisches Siliziumkarbid  
35 zersetzt und die Einkristalle aus  $\alpha$ -SiC können bei

Kin 2 Koe / 16.8.1982

- hoher Temperatur von etwa 2500°C und verhältnismäßig hohem Druck an der Innenwand eines im Reaktionsraum angeordneten Hohlzylinders aus Klumpen von technischem SiC aufwachsen. Dabei wird ein Temperaturgradient vom Zentrum des Hohlzylinders sowohl zum Deckel als auch Boden des Reaktionsraumes eingehalten. Die Ausdehnung dieser Einkristallplättchen ist jedoch gering (Inst. Phys. Conf. Ser. No. 53 (1980), Seiten 21 bis 35).
- 10 Es ist ferner bekannt, daß man Einkristalle von Siliziumkarbid aus der Gasphase auf einem Keimkristall aus Siliziumkarbid bei einer Temperatur von 1800 bis 2600°C aufwachsen lassen kann. Die Wachstumsrate wird beeinflusst durch die Temperatur, den axialen Temperaturgradienten und den Druck des Schutzgases. Einkristalle entstehen bei einer Temperatur von 1800°C und einem Druck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mbar mit einem Temperaturgradienten von etwa 30°C/min. Schwierig ist bei diesem Verfahren das Herstellen von Einkristallen einer gewünschten Modifikation des Kristalls, beispielsweise der 6 H-Modifikation (Inorganic Materials, Bd. 14 (1978), Seiten 830 bis 833).
- 25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Einkristalle der 6 H-Modifikation von Siliziumkarbid in ausreichender Größe und mit geringer Verunreinigung herzustellen, die als Substrat für Leuchtdioden verwendet werden können. Sie beruht auf der Erkenntnis, daß bei dem bekannten Verfahren zum Herstellen solcher Einkristalle mit Hilfe eines einkristallinen Keims der Temperaturgradient zu hoch und der Druck des Schutzgases zu niedrig gewählt ist.
- 35 Es ist ferner ein Diagramm bekannt, bei dem der Gleichgewichtsdampfdruck über dem SiC-System in Abhängigkeit

von der Temperatur aufgetragen ist. Aus diesem Diagramm ist die Einstellung des Gesamtdampfdruckes zu entnehmen (Knippenberg: Growth Phenomena in Silicon Carbide, Seiten 164 bis 166 aus Philips Research Reports 18, 5 161 bis 274, Juni 1963).

Die genannte Aufgabe wird nun erfindungsgemäß gelöst mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Dabei wird der Temperaturgradient insbesondere höchstens 20°C/cm gewählt und der Druck des Schutzgases so  
10 eingestellt, daß er den inneren Dampfdruck kompensiert, der durch das hoch erhitze SiC-System hervorgerufen wird. Zu diesem Zweck wird der Druck des Schutzgases in einem Bereich von etwa 1 bis 5 mbar, vorzugsweise  
15 etwa 1,5 bis 2,5 mbar, gewählt. Dabei wachsen Einkristalle mit mehreren Zentimetern Länge auf dem Keim auf.

In einer besonders vorteilhaften Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung werden die  
20 gasförmigen Abscheidungskomponenten der Abscheidungszone im wesentlichen gegen den Temperaturgradienten zugeführt. Diese Zuführung erhält man in einfacher Weise beispielsweise dadurch, daß beiderseits der  
25 Abscheidungszone außerhalb des Reaktionsraumes lediglich poröses Graphit angeordnet wird und das zur Sublimation vorgesehene technische Siliziumkarbid oberhalb der Abscheidungszone neben dem Reaktionsraum hinter der porösen Trennwand angeordnet wird.

30 Den erforderlichen Temperaturgradienten erhält man in einfacher Weise dadurch, daß für den Keim eine zusätzliche Kühlung und für den Deckel des Reaktionsraumes eine zusätzliche Wärmedämmung vorgesehen ist. Eine  
35 besonders vorteilhafte weitere Ausgestaltung der

Anordnung erhält man dadurch, daß im Deckel oder oberhalb des Deckels eine zusätzliche Heizung vorgesehen ist.

- 5 Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf die Zeichnung Bezug genommen, in der ein Ausführungsbeispiel einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung schematisch veranschaulicht ist.
- 10 In der dargestellten Ausführungsform einer Abscheidungsanlage enthält ein Reaktionsraum 2 einen Abscheidungs-  
bereich 4 und einen Zuführungsbereich 6 und ist mit  
einer zylindrischen Seitenwand 8 mit einem Innendurch-  
messer D von beispielsweise etwa 25 mm und einer  
15 Länge L von beispielsweise etwa 100 mm versehen, die  
aus festem, porösem Graphit mit verhältnismäßig großen  
Poren besteht. Ein scheibenförmiger Keim 10 aus  
einkristallinem Siliziumkarbid mit einem Durchmesser d  
von beispielsweise etwa 15 mm und einer Höhe h von  
20 beispielsweise etwa 0,5 mm ist auf einem Sockel 12  
angeordnet, der beispielsweise aus Elektrographit  
bestehen kann und den Boden des Reaktionsraumes 2  
bildet. Oben ist der Reaktionsraum durch einen  
Deckel 14 abgeschlossen, der mit einer zur Zentrierung  
25 der Seitenwand 8 dienenden und in der Figur nicht näher  
bezeichneten Verdickung versehen ist. Zur Heizung des  
Reaktionsraumes 2 sowie der Abscheidungskomponenten  
sind eine hohlzylindrische Heizwand 16 und eine obere  
Heizplatte 17 sowie eine untere Heizplatte 18 vorge-  
30 sehen, die beispielsweise aus Elektrographit bestehen  
können und mit einer vorzugsweise wassergekühlten  
Heizspule 20 induktiv gekoppelt sind. Der Raum zwischen  
der Seitenwand 8 und der Heizwand 16 ist in seinem  
unteren, um den Abscheidungsbereich 4 angeordneten  
35 Teil mit einer Füllung 22 aus festem, porösem Graphit

- versehen. Oberhalb dieser Füllung 22 ist konzentrisch zum Zuführungsbereich der Zwischenraum mit technischem Siliziumkarbid in körniger Form großer Reinheit, vorzugsweise lichtgrünem Siliziumkarbid mit einer
- 5 Körnung von beispielsweise etwa 200 bis 300  $\mu\text{m}$ , gefüllt, das zu einem wesentlichen Teil aus der 6 H-Modifikation besteht, aber beispielsweise auch die 4 H-Modifikation sowie Kristalle der kubischen Struktur enthalten kann.
- 10 Das Reaktionsgefäß mit seiner Heizeinrichtung ist umgeben von einem Gehäuse 26, das vorzugsweise aus einem Wärmedämmstoff bestehen kann und zur Wärmeabschirmung dient. Als Wärmedämmstoff ist vorzugsweise
- 15 eine als Hohlzylinder aufgewickelte bzw. aufgeschichtete Graphitfolie (Sigraflex) geeignet. Es ist in einem Vakuumgefäß 28 angeordnet, das beispielsweise aus Quarz bestehen kann und in der Figur durch eine strich-
- 20 punktierte Begrenzung lediglich schematisch angedeutet ist. Das Vakuumgefäß 28 ist in bekannter Weise mit für den Betrieb notwendigen Einrichtungen, beispielsweise einem Anschluß für eine Vakuumpumpe sowie mit Gaszuführungen, versehen, die in der Figur nicht dargestellt sind.
- 25 Zur Einleitung des Abscheidungs Vorganges wird das Vakuumgefäß 28 und damit der Reaktionsraum 2 mit Schutzgas, beispielsweise Argon, gefüllt und dann der Reaktionsraum 2 auf die Betriebstemperatur von vorzugs-
- 30 weise etwa 2200°C aufgeheizt. Anschließend wird das Vakuumgefäß ausgepumpt auf einen Druck, der etwa dem Gasdruck der entstehenden gasförmigen Komponenten, des SiC-Systems, nämlich Si, Si<sub>2</sub>C und SiC<sub>2</sub>, entspricht. Die Summe der Gasdrücke dieser Komponenten beträgt
- 35 vorzugsweise etwa 2 Torr. Mit abnehmendem Druck im



Reaktionsraum 2 wächst auf dem Keim 10 ein Einkristall 30 mit einer Höhe H von mehreren Zentimetern, beispielsweise etwa 3 cm, auf. Diese Größe ist ausreichend für eine direkte Verwendung als Substrat von Halbleiterbauelementen aus Siliziumkarbid.

In einer weiteren Ausführungsform der Anlage kann für den Keim 10 eine besondere Kühlung vorgesehen sein, die beispielsweise aus einem Kühlfinger 30 bestehen kann, der am Sockel 12 endet und durch das Vakuumgefäß 28 hindurchgeführt ist.

Ferner kann oberhalb der oberen Heizplatte 17 vorzugsweise eine besondere Wärmedämmung vorgesehen sein, mit welcher der Wärmegradient vom Abscheidungsbereich 4 zum Zuführungsbereich 6 beeinflusst werden kann. In einer weiteren Ausführungsform der Anlage kann diese Wärmedämmschicht zugleich als zusätzliche Heizeinrichtung 19 gestaltet sein, die beispielsweise aus Graphit bestehen und mit der Induktionsspule 20 induktiv gekoppelt sein kann.

7 Patentansprüche

1 Figur

Docket # GR99P3456

Applic. # \_\_\_\_\_

Applicant: Harald Ruhwedt

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101

Number:

32 30 727

Int. Cl.3:

C 30 B 29/36

Anmeldetag:

18. August 1982

Offenlegungstag:

23. Februar 1984

-9-

1/1

